

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293824

(P2002-293824A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 F 8/42

識別記号

F I

C 0 8 F 8/42

テームコード* (参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-14504 (P2002-14504)

(22) 出願日 平成14年1月23日 (2002. 1. 23)

(31) 優先権主張番号 特願2001-15912 (P2001-15912)

(32) 優先日 平成13年1月24日 (2001. 1. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山崎 純明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シランカップリング基末端の親水性ポリマー

(57) 【要約】

【課題】 防曇塗料、外装防汚塗料等に利用できる新規なシランカップリング基末端を有する親水性ポリマーを得る。

【解決手段】 下記 i)、ii) からなる。

i) $-(CHR^3-CR^4(-L^1-Y^1))_x-(CHR^5-CR^6(-L^2-Y^2))_y$ で表されるポリマーユニット、
ii) 上記ポリマー末端に $-L^3-Si(R^1)_3(OR^2)$ で表されるシランカップリング基を有する。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 の炭化水素基を表し、 m は 0、1 または 2 を表し、 n は 1～8 の整数を表し、 x は 100～1 mol%、 y は 0～99 mol% の範囲を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 はそれぞれ独立に単結合又は有機連結基を表し、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立に $-N(R^7)(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-NHCO R^7$ 、 $-CO R^7$ 、 $-CO_2 M$ 又は $-SO_3 M$ を表し、ここで、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。

102(a)
1-12

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記i)、ii)からなる高分子化合物。

i) $-(CHR^3-CR^4(-L^1-Y^1))_x-(CHR^5-CR^6(-L^2-Y^2))_y$ で表されるポリマーユニット、
ii) 上記ポリマー末端に $-L^3-Si(R^1)_m(OR^2)_{3-m}$ で表されるシランカップリング基を有する。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 m は0、1または2を表し、 n は1～8の整数を表し、 x は100～1mol%、 y は0～99mol%の範囲を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 はそれぞれ独立に単結合又は有機連結基を表し、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立に $-N(R^7)(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-NHCO R^7$ 、 $-CO R^7$ 、 $-CO_2 M$ 又は $-SO_3 M$ を表し、ここで、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防曇塗料、外装防汚塗料等に利用できる新規なシランカップリング基末端を有する親水性ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から親水性ポリマーとして種々のポリマーが知られているが、シランカップリング基を末端に有する親水性ポリマーについては知られていない。かかる親水性ポリマーは、防曇塗料、外装防汚塗料等に広く利用でき、有用である。

【0003】

【0008】 上記式(1)で表わされる高分子化合物は、その右側末端として、水素原子、 $-L^3-Si(R^1)_m(OR^2)_{3-m}$ で表されるシランカップリング基、重合開始剤のいずれかを有していてもよい。

【0009】 本発明のシランカップリング基を末端に有する親水性ポリマーは、例えば基材表面に導入すると基材表面が高度に親水化される。例えば本発明のポリマーを含有する塗料を基材上に塗布することにより、基材表面が高度に親水化され、基材に水滴が付着しても、水滴が基材表面に一樣に広がるので、ガラス、レンズ、鏡等の曇りを有効に防止でき、湿分による失透防止、雨天時の視界性確保に役立つ。更に、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落とすこと※50

*【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は防曇塗料、外装防汚塗料等に利用できる新規なシランカップリング基末端を有する親水性ポリマーを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記新規親水性ポリマーは、下記i)、ii)からなる高分子化合物である。

i) $-(CHR^3-CR^4(-L^1-Y^1))_x-(CHR^5-CR^6(-L^2-Y^2))_y$ で表されるポリマーユニット、
ii) 上記ポリマー末端に $-L^3-Si(R^1)_m(OR^2)_{3-m}$ で表されるシランカップリング基を有する。

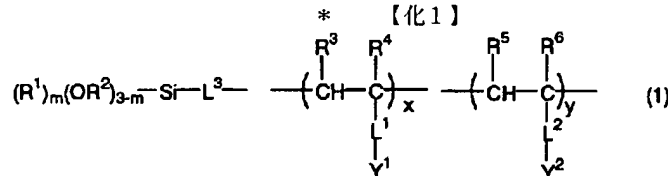
【0005】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 m は0、1または2を表し、 n は1～8の整数を表し、 x は100～1mol%、 y は0～99mol%の範囲を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 はそれぞれ独立に単結合又は有機連結基を表し、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立に $-N(R^7)(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-NHCO R^7$ 、 $-CO R^7$ 、 $-CO_2 M$ 又は $-SO_3 M$ を表し、ここで、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の親水性ポリマーについて詳述する。本明細書では、本発明の親水性ポリマーを、便宜上、下記一般式(1)で表わすこともできる。

【0007】

【化1】



※ができる。

【0010】 上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、炭素数8以下の炭化水素基としては、炭素数8以下の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよい。好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基である。

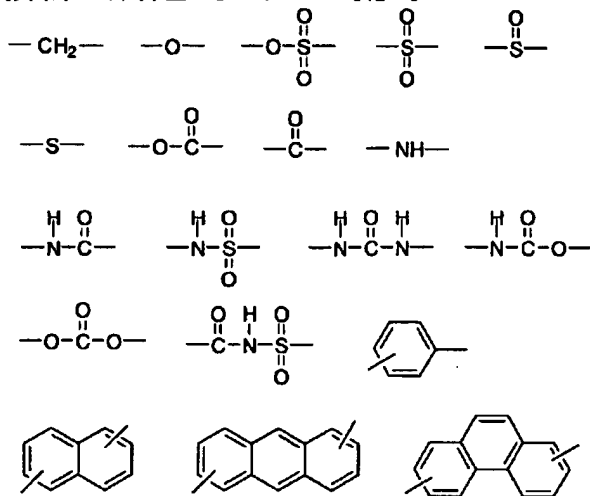
【0011】 L^1 および L^2 は単結合又は有機連結基を表

す。ここで、有機連結基とは、非金属原子からなる多価の連結基を示し、具体的には、1個から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つもので*

*ある。より具体的な連結基としては下記の構造単位またはこれらが組合わさって構成されるものを挙げるができる。

【0012】

【化2】



【0013】Y¹、Y²はそれぞれ独立に-N(R⁷)(R⁸)、-OH、-NHCO⁷、-CO⁷、-CO₂M又は-SO₃Mを表し、ここで、R⁷、R⁸はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。また、-N(R⁷)(R⁸)についてR⁷、R⁸がお互い結合して環を形成していてもよく、また、形成された環は酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

【0014】R⁷およびR⁸としてはそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、炭素数8以下の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

【0015】これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよい。アルキル基が置換基を有するとき、置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、ここで、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミ※50

※ノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリールウレイド基、N'-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、

【0016】N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、

【0017】アルコキシカルボニル基、アリーロキシカ

ルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリー
ルカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル
基、N-アルキル-N-アリーールカルバモイル基、アル
キルスルフィニル基、アリーールスルフィニル基、アルキ
ルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホ基(—
SO₃H)及びその共役塩基基(以下、スルホナト基と
称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホ
ニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナ
モイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N
-アリーールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールス
ルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリーールスル
フィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスル
ファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N
-アリーールスルファモイル基、N, N-ジアリールスル
ファモイル基、N-アルキル-N-アリーールスルファモ
イル基、ホスフォノ基(—PO₃H₂)及びその共役塩基
基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフ
オノ基(—PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフ
オノ基(—PO₃(aryl)₂)、アルキルアリーールホ
スフォノ基(—PO₃(alkyl)(aryl))、
モノアルキルホスフォノ基(—PO₃H(alkyl
1))及びその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナ
ト基と称す)、モノアリーールホスフォノ基(—PO₃H
(aryl))及びその共役塩基基(以後、アリーールホ
スフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(—OPO
3H₂)及びその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ
基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(—OPO
3(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノオキシ基
(—OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリーールホス
フォノオキシ基(—OPO(alkyl)(ary
1))、モノアルキルホスフォノオキシ基(—OPO₃
H(alkyl))及びその共役塩基基(以後、アルキ
ルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリーールホス
フォノオキシ基(—OPO₃H(aryl))及びその共
役塩基基(以後、アリーールホスフォナトオキシ基と称
す)、モルホルノ基、シアノ基、ニトロ基、アリー
ル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0018】これらの置換基における、アルキル基の具
体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリー
ル基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフ
チル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル
基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチ
ルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニ
ル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ア
セトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチ
ルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルア
ミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチル
アミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカ
ルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、

フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバ
モイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、ス
ルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフ
ェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることがで
きる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1
-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-
クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の
例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチ
ニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。
アシル基(G1CO-)におけるG1としては、水素、な
らびに上記のアルキル基、アリーール基を挙げることがで
きる。

【0019】これら置換基のうち、より好ましいものと
してはハロゲン原子(—F、—Br、—Cl、—I)、
アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリ
ールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキ
ルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイ
ルオキシ基、N-アリーールカルバモイルオキシ基、アシル
アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アル
コキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カル
バモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-
ジアルキルカルバモイル基、N-アリーールカルバモイ
ル基、N-アルキル-N-アリーールカルバモイル基、スル
ホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキル
スルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル
基、N-アリーールスルファモイル基、N-アルキル-N
-アリーールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォ
ナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォ
ノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナ
ト基、モノアリーールホスフォノ基、アリーールホスフォ
ナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、ア
リール基、アルケニル基が挙げられる。

【0020】一方、置換アルキル基におけるアルキレン
基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上
の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基とし
たものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1か
ら12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐
状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレ
ン基を挙げることができる。該置換基とアルキレン基を
組み合わせる事により得られる置換アルキル基の、好ま
しい具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル
基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メト
キシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキ
シメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル
と、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエ
チルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチ
ルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シ
クロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニ
ルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチ
ル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オ

7

キシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、

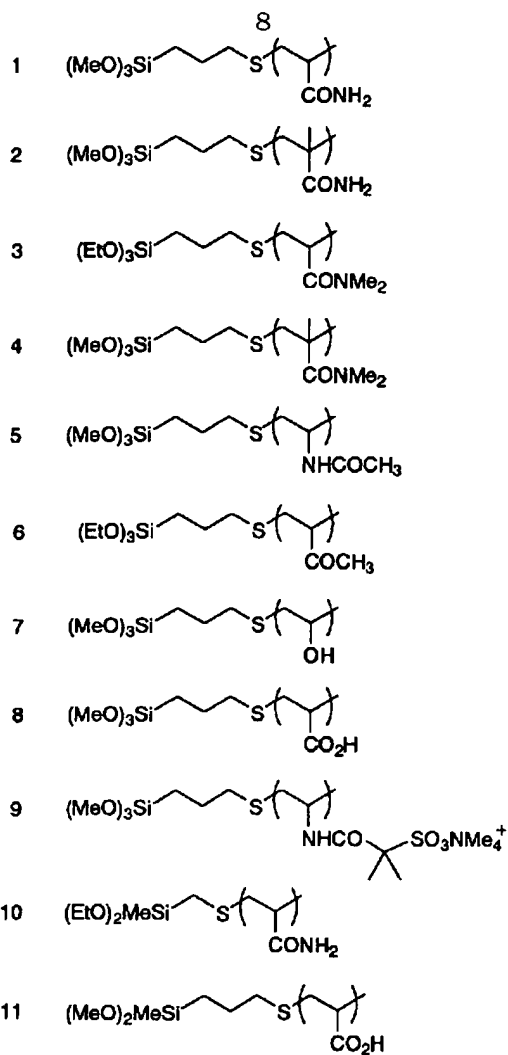
【0021】クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N、N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロピニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロピニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0022】本発明の親水性ポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】

【化3】

30



【0024】

【化4】

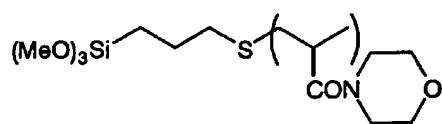
(6)

特開2002-293824

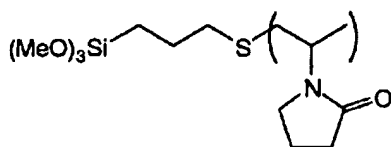
10

9

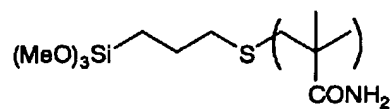
12



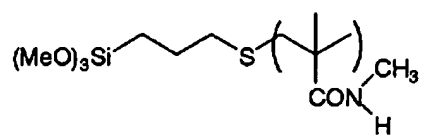
13



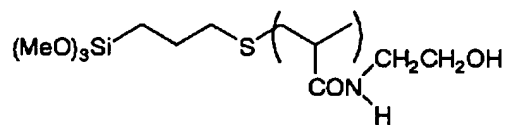
14



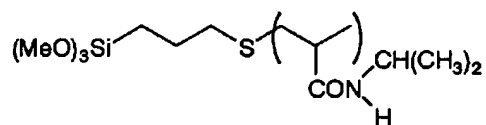
15



16



17



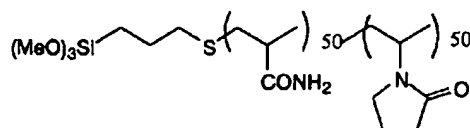
【0025】

* 30 * 【化5】

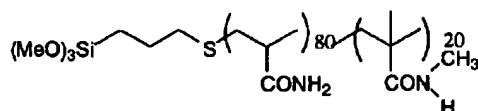
11

12

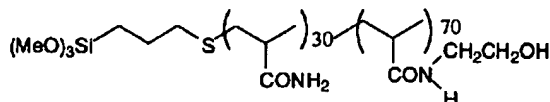
18



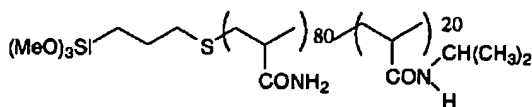
19



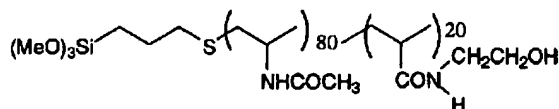
20



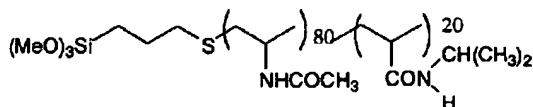
21



22



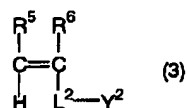
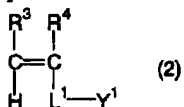
23



【0026】本発明の親水性ポリマーは、下記一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物と、下記一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物を用いてラジカル重合により合成することができる。メルカプト基を有するシラン化合物(4)が連鎖移動能を有するため、ラジカル重合においてポリマー主鎖末端にシランカップリング基が導入されたポリマーを合成することができる。

【0027】

【化6】



【0028】上記式(2)、(3)及び(4)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 、 L^1 、 L^2 、 Y^1 、 Y^2 、 n 及び m は、上記*50

*式(1)と同義である。また、これらの化合物は市販されており、また、容易に合成することができる。

30 【0029】(反応様式)一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物とをラジカル反応させる際の反応様式は特に制限されるものではなく、ラジカル開始剤の存在下、あるいは高圧水銀灯等の照射下、例えば、バルク反応あるいは溶液反応あるいは懸濁反応(乳化反応)等を行うのが好ましい。また、重合方式についても、回分式(分割添加法や逐次添加法を含む)、半連続式または連続式など、目的に応じて適宜選択することができる。特に、不飽和化合物の分割添加法(分割チャージと称する場合もある)や逐次添加法(インクレメント法と称する場合もある)は一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物の単独重合を効率的に抑制することができることから好ましい重合方法である。例えば、一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と一般式(2)、(3)で表される飽和化合物とをラジカル重合させる場合(モル比1:1)、重合温度条件等にもよるが、1段階でこれらをラジカル重合すると一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物の単独重合物が10重量%程度生成する場合があることが知られている。それに対して、分割添加法を採用し、一例として

3段階に分けてこれらをラジカル重合すると、同一重合温度条件等において、一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物における単独重合物の生成量を10重量%未満に低下させることが容易にできる。

【0030】(反応比率)一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(2)、

(3)で表される不飽和化合物との反応比率についても特に制限されるものではないが、例えば、一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物1モルに対して、一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物の反応量をそれぞれ0.5~50モルの範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、かかる反応比率がこれらの範囲外となると、副反応が生じやすくなり、加水分解性シラン化合物の収率が低下する場合があるためである。したがって、一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物の反応量を、一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物1モルに対して、1~45モルの範囲内の値とするのがより好ましく、5~40モルの範囲内の値とするのがさらに好ましい。一般式

(2)、(3)で表される不飽和化合物の反応比率についても制限されるものではないが、一般式(2)で表される不飽和化合物の反応量を一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物合計量100モルに対して100~1モルの範囲内の値とするのがより好ましく、100~5モルの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0031】(ラジカル開始剤)また、ラジカル開始剤としては、アゾ系のラジカル開始剤または有機過酸化物が好ましく、より好ましくはアゾ系のラジカル開始剤である。具体的に、好ましいアゾ系のラジカル開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライ

ド、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0032】なお、ラジカル開始剤の添加量を、一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物と、一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物との合計量100重量部に対し、0.001~20重量部の範囲内の値とするのが好ましく、0.1~10重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、0.1~5重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0033】(反応温度)一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(2)、

(3)で表される不飽和化合物とを反応させる際の反応温度は特に制限されるものではないが、例えば、-50~200℃の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、反応温度が-50℃未満となると、これらの反応性が著しく低下する場合があるためであり、一方、反応温度が200℃を超えると、使用可能な溶媒の種類が過度に制限されたり、あるいは副反応が生じやすくなる場合があるためである。したがって、かかる反応温度を0~100℃の範囲内の値とするのがより好ましく、30~100℃の範囲内の値とするのがさらに好ましい。また、単独でのラジカル重合速度が速い不飽和化合物、例えばアクリル酸を本発明における不飽和化合物として用いる場合、反応温度を30~70℃の範囲内の値とするのが最も好ましい。このような反応温度とすることにより、反応速度を低下させることなく、不飽和化合物の単独重合をより効率的に抑制することができる。

【0034】(反応時間)反応時間については、反応温度等に依るが、反応の確実性と、生産性との関係から、

通常、0.5～100時間の範囲内の値とするのが好ましく、1～24時間の範囲内の値とするのがより好ましい。

【0035】(溶媒)また、一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(2)、

(3)で表される不飽和化合物とを反応させる際に、これらを均一に反応させるために、溶媒を使用することが好ましい。このような溶媒としては、乳酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチルジグリコール、メチルプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、メトキシプロピルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3,ジメチル-2-イミダゾリジノン、メチル-3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロホルム、ヘキサン、メタノール、エタノール等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。なお、溶媒の使用量を、一般式(4)で表されるメルカプト基を持つシラン化合物と、一般式(2)、(3)で表される不飽和化合物との合計量を100重量部としたときに、1～10,000重量部の範囲内の値とするのが好ましく、50～1,000重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、特に好ましくは50～800重量部の範囲内の値とすることである。

【0036】(反応雰囲気)一般式(4)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(2)、

(3)で表される不飽和化合物とを反応させる際の反応雰囲気は特に制限されるものではないが、例えば、反応系内を窒素バブリングしたり、あるいは超音波により脱酸素処理を行ったのち、これらの化合物のラジカル反応を行うことが好ましい。この理由は、このように窒素中等でラジカル反応を行うと、メルカプト基同士のカップリング反応に起因したジスルフィド化合物の生成を効率的に抑制することができるためである。すなわち、メルカプト基のカップリング反応が生じると着色する場合が多いが、それを有効に防止し、透明性の高い加水分解性シラン化合物を得ることができる。また、反応雰囲気に関して、反応系内に水が存在すると、ラジカル反応の段階でアルコキシ基の加水分解が自発的に進みやすいという問題がある。特に、カルボキシ基を含有する加水分解性シランをラジカル反応する場合、少量の水存在下であってもアルコキシ基の加水分解が容易に進行しやすくなる。このため、使用原料が液体の場合、例えば、モレキュラーシーブ、水素化カルシウム、硫酸マグネシウムなどの脱水剤を用いて脱水処理を施すか、あるいは必要に応じ、これらの乾燥剤の存在下、窒素中で蒸留処理を予

め施すことがより好ましい。

【0037】本発明の親水性ポリマーの分子量としては、特に限定されないが、重量平均分子量として1,000～100,000が好ましく、1,000～50,000がより好ましく、1,000～30,000がさらに好ましい。本発明の親水性ポリマーは、上記の通り基材表面に導入することにより、基材表面が高度に親水化されるため、種々の塗料、とりわけ防曇塗料、外装防汚塗料等に有効に利用することができる。

【0038】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳述する。

実施例1(高分子化合物1の合成)

500ml三口フラスコにアクリルアミド50g、メルカプトプロピルトリメトキシシラン3.4g、及びジメチルホルムアミド220gを入れ、65℃窒素気流下、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5gを加えた。6時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。酢酸エチル2リットル中に投入したところ固体が析出した。乾燥後の重量は52.4gであった。GPC(ポリスチレン標準)により重量平均分子量3000のポリマーであり、¹³C-NMR(DMSO-d₆)により末端にトリメトキシシリル基(50.0ppm)が導入されたポリマーであることが判明した。

【0039】実施例2(高分子化合物2～9の合成)

アクリルアミドのかわりに対応するモノマーを用いたこと以外は高分子化合物1と同様の方法で高分子化合物2～9の合成を行った。¹³C-NMRによりトリメトキシシリル基が末端に導入されたポリマーであることをそれぞれ確認した。表1にGPC(ポリスチレン標準)により求めた重量平均分子量を示す。

【0040】

【表1】

表1

高分子化合物	重量平均分子量
2	4500
3	3300
4	4200
5	5600
6	6800
7	2200
8	3300
9	1900

【0041】実施例3(高分子化合物10の合成)

500ml三口フラスコにアクリルアミド50g、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン3.1g、及びジメチルホルムアミド212gを入れ、65℃窒素気流下、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5gを加えた。6時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。酢酸エチル2リットル中に投入したところ固体が析出した。乾燥後の重量は50.5g

17

であった。GPC（ポリスチレン標準）により重量平均分子量2500のポリマーであり、 ^{13}C -NMR（ $\text{DMSO}-d_6$ ）により末端にメチルジエトキシシリル基（58.3ppm）が導入されたポリマーであることが判明した。

【0042】実施例4（高分子化合物11の合成）

500ml三口フラスコにアクリル酸50g、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン3.1g、及びジメチルホルムアミド212gを入れ、65℃窒素気流下、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.5gを加えた。6時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。酢酸エチル2リットル中に投入したところ固体が析出した。乾燥後の重量49.5gであった。GPC（ポリスチレン標準）により重量平均分子量2700のポリマーであり、 ^{13}C -NMR（ $\text{DMSO}-d_6$ ）により末端にメチルジメトキシシリル基（50.0ppm）が導入されたポリマーであることが判明した。

【0043】実施例5（高分子化合物12～17の合成）

アクリルアミドのかわりに対応するモノマー、ジメチルホルムアミドのかわりにメタノール、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）のかわりに2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチルを用いたこと以外は高分子化合物1と同様の方法で高分子化合物12～17の合成を行った。 ^{13}C -NMR（ $\text{DMSO}-d_6$ ）によりトリメトキシシリル基（50.0ppm）が末端に導入されたポリマーであることをそれぞれ確認した。表2にGPC（ポリエチレングリコール標準）により求めた重量平均分子量を示す。

【0044】

【表2】

表2

高分子化合物	重量平均分子量
12	9,000
13	11,000
14	10,000
15	8,000
16	9,000
17	11,000

18

【0045】実施例6（高分子化合物18の合成）

500ml三口フラスコにメタノール135gを入れ、60℃窒素気流下、アクリルアミド50g、N-ビニルピロリドン8.7g、メルカプトプロピルトリメトキシシラン7.7g、2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル0.54g、メタノール135gを2時間かけてゆっくり滴下した。滴下後さらに4時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。アセトン2リットル中に投入して固体を析出させた後、ろ過を行い、乾燥させた。乾燥後の重量は60.5gであった。GPC（ポリエチレングリコール標準）により重量平均分子量9,000のポリマーであり、 ^{13}C -NMR（ $\text{DMSO}-d_6$ ）によりトリメトキシシリル基（50.0ppm）が末端に導入されたポリマーであることが判明した。

【0046】実施例7（高分子化合物19～23の合成）

アクリルアミド、N-ビニルピロリドンのかわりに対応するモノマーを用いたこと以外は高分子化合物18と同様の方法で高分子化合物19～23の合成を行った。 ^{13}C -NMR（ $\text{DMSO}-d_6$ ）によりトリメトキシシリル基（50.0ppm）が末端に導入されたポリマーであることをそれぞれ確認した。表3にGPC（ポリエチレングリコール標準）により求めた重量平均分子量を示す。

【0047】

【表3】

表3

高分子化合物	重量平均分子量
19	10,000
20	8,000
21	8,000
22	11,000
23	12,000

【0048】

【発明の効果】本発明に従い、防曇塗料、外装防汚塗料等の各種塗料に有効に利用し得る、新規な親水性ポリマーを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AD02P AF10P AJ02P AM15P
AM17P AM17Q AM19P AM21P
AM21Q AN04P AQ08P AQ08Q
BA03P BA03Q BA14P BA56P
BA77H BC79P CA01 CA04
CA31 DA36 FA04 HC78 HD08
JA01

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox